

(Hierbei ist $\chi_\nu \chi_\nu = \chi_\nu^* \chi_\nu^* = 0$ und (18) benutzt worden.) Damit wird

$$d(K\chi) = e^{-2 \operatorname{Sp} \ln K} d(\chi) \quad (\text{A. 19})$$

mit Vorzeichenwechsel gegenüber (15). Wie dort läßt sich auch (19) durch Reihenentwicklung und analytische Fortsetzung für allgemeinere Kerne beweisen.

Zur näherungsweisen Ausführung von Hilbert-Raum-Integralen liegt es ihrer Definition gemäß nahe, die Funktionen η bzw. χ^* und χ nach vollständigen Orthogonalsystemen zu entwickeln und nur über etwa die ersten N Entwicklungskoeffizienten zu integrieren. Integrale über die zuerst behandelten „Bosonenfunktionale“ gehen dabei in gewöhnliche N -fache Integrale über [vgl. (6)]. Dagegen werden Integrale über „Fermionenfunktionale“ bei solcher Näherung stets elementar auswertbar. Denn ist $f\{\chi^*, \chi\}$ in (18) in eine

Volterra-Reihe entwickelbar, so muß es den Vertauschungsrelationen oder Antisymmetrievorschriften zufolge ein Polynom höchstens N -ten (mit Spinorindizes 4 N -ten) Grades sein, so daß die Auswertung nach (18) geschlossen möglich ist. Ist $f\{\chi^*, \chi\}$ nicht in eine Volterra-Reihe entwickelbar, so ist doch, wie man leicht zeigen kann, die Auswertung von (18) der Lösung eines endlichen Matrizenproblems äquivalent. (Der Grund für diese Unterschiede ist, daß Plus-Vertauschungsrelationen im Gegensatz zu Minus-Vertauschungsrelationen endliche Matrixdarstellungen besitzen.)

Die andere Methode zur näherungsweisen Auswertung von Hilbert-Raum-Integralen ist die Sattelpunktmethode, die der Sattelpunktmethode (in unterster Näherung) bei gewöhnlichen Integralen analog ist, nur keine so einfache Fehlerabschätzung mehr zuläßt. Sie ist in Teil 3 des Textes angewandt.

Zur Definition der Bindungsordnung und der freien Valenz in der Quantenchemie

Von W. BINGEL

Aus der Forschungsstelle für Spektroskopie in der Max-Planck-Gesellschaft, Hechingen

(Z. Naturforsch. 9a, 824—827 [1954]; eingegangen am 26. Juli 1954)

Die in einer früheren Arbeit¹ gegebene Definition der Bindungsordnung wird auf den Fall ungerader Elektronenzahl erweitert und eine Reihe von Identitäten hergeleitet, die bei der Berechnung von Bindungsordnungen von Nutzen sein können. Der Begriff der freien Valenz wird diskutiert und im Hinblick auf die Bindungsordnungsdefinition neu definiert.

In einer früheren Arbeit¹ wurden die beiden Definitionen der Bindungsordnung p für konjugierte und aromatische Kohlenwasserstoffe in der „Methode der Valenzstrukturen“ (valence bond method) nach Pauling, Brockway und Beach² $p_{rs}^{\text{P.B.B.}}$ (I, 8) und nach Penney³ p_{rs}^{Penney} (I, 12) diskutiert. Es wurde gezeigt, daß die Paulingsche Definition — auch bei Verwendung der in der Methode der Valenzstrukturen üblichen Näherungen — inkonsequent ist und durch eine andere ersetzt werden muß. Diese neue Definition (I, 15) konnte so gewählt werden, daß die mit ihr berechneten Bindungsordnungen p_{rs} der π -Elektronen mit p_{rs}^{Penney} identisch sind. Sie hat daher alle die Vorteile gegenüber der Paulingschen Definition, die die Penneysche auch hat, insbesondere deren Invarianz gegenüber der Auswahl des Systems linear unabhängiger Strukturen des betrachteten Mole-

küls. Ferner lassen sich mit ihr die Bindungsordnungen einfacher berechnen als nach der Penneyschen Formel (I, 12), wenn man — wie dies im allgemeinen geschieht — allen einfachen Austauschintegralen zwischen nächsten Nachbaratomen im Molekül den gleichen Wert J gibt und alle Austauschintegrale zwischen nichtbenachbarten Atomen gleich Null setzt.

Die in I durchgeführten Überlegungen gelten zunächst nur bei gerader Zahl von π -Elektronen. Wir wollen im folgenden sehen, wie diese sich bei ungerader π -Elektronenzahl, also bei freien Radikalen, gestalten. Anschließend werden wir die in der Literatur gegebenen Definitionen der freien Valenz in beiden Fällen kritisch diskutieren.

Aus (I, 13) läßt sich zunächst eine für das Folgende wichtige Formel ableiten. Summiert man dort über alle $s \neq r$, so wird

¹ W. Bingel, Z. Naturforsch. 9a, 436 [1954], im folgenden mit I bezeichnet.

² L. Pauling, L. O. Brockway u. J. Y. Beach, J. Amer. Chem. Soc. 57, 2705 [1935].

³ W. G. Penney, Proc. Roy. Soc. A 158, 306 [1937].



$$\sum_s p_{rs} = \sum_{\alpha, \beta} a_\alpha a_\beta S_{\alpha\beta} \cdot \sum_s \varphi_{\alpha\beta}^{rs}.$$

Nach (I, 14) braucht die Summation über s nur über diejenigen Atome s erstreckt zu werden, die mit r in einer Insel der Überlagerungsstruktur von α und β liegen und gibt — da jede Insel aus einer geraden Zahl von Atomen besteht — $1-1+\dots+1=1$. Also ist

$$\sum_s p_{rs} = 1 \text{ für } s \neq r. \quad (1)$$

Zum gleichen Ergebnis kommt man auch, wie Moffitt⁵ gezeigt hat, mit der Penneyschen Definition (I, 12), die auf dem Diracschen Vektormodell beruht.

Der Fall *ungerader* π -Elektronenzahl kann nach Pauling⁶ dadurch behandelt werden, daß man zu dem betrachteten System eine „Phantom-Bahn“ x hinzufügt, deren Spin in jeder Valenzstruktur mit demjenigen des unpaarigen Elektrons gepaart wird. Dieses durch Hinzufügen von x entstandene System hat dann wieder eine gerade Elektronenzahl und befindet sich in einem Singulettzustand (die Multiplizität des ursprünglichen Radikals ist ja 2, also ein Dublett), so daß alle früheren Regeln, insbesondere alle Formeln in I, und (1) weiterhin gültig sind. Bei Energieberechnungen muß man nur im Endergebnis alle Austauschintegrale zwischen einer „Atombahn“ (atomic orbital=AO) und x gleich Null setzen. Wir wollen im folgenden die Summation über s nur über die in dem freien Radikal vorhandenen AO's erstrecken, müssen dann aber an Stelle von (1)

$$\begin{aligned} \sum_s p_{rs} + p_{rx} &= 1 \text{ für } r \neq x, s \neq r, \\ \sum_s p_{xs} &= 1 \text{ für } r = x, s \neq x \end{aligned} \quad (2a, b)$$

schreiben.

In der „Methode der Molekülbahnen“ (molecular orbital method) läßt sich keine so einfache Normierungsbeziehung wie (1) finden. Dies zeigt schon — was nach der ganz verschiedenen Definition von p in beiden Methoden⁴ auch gar nicht anders zu erwarten ist —, daß man die mit den beiden Methoden berechneten Bindungsordnungen für ein bestimmtes Molekül ebenso wie die noch zu besprechende freie Valenz F_r nicht ohne weiteres

miteinander vergleichen darf. Vielmehr kann dies nur mit den aus den Werten von p ermittelten Atomabständen l geschehen, wobei sich wegen der Verschiedenheit der p der Zusammenhang⁴ $l=f(p)$ in beiden Methoden etwas verschieden darstellt. Es läßt sich jedoch eine zu Gl. (1) entsprechende Beziehung für die nächsten Nachbarn von r herleiten, die — da sie in der Literatur nicht angegeben zu sein scheint — hier kurz hergeleitet werden soll*. Es gilt nämlich

$$\sum_{s, n. N.} p_{rs}^{MO} = 2 \sum_{j=1}^m \frac{\epsilon_j - \alpha}{\beta} \cdot c_{rj}^2, \quad (3)$$

wobei die Summation über s auf der linken Seite nur über alle nächsten Nachbarn (n. N.) von r , die Summation über j auf der rechten Seite über alle doppelt besetzten „Molekülbahnen“ (molecular orbitals=MO's) zu erstrecken ist. c_{rj} ist der Koeffizient der r -ten AO in der j -ten MO mit der Energie ϵ_j ⁴.

(3) ergibt sich aus allgemeinen Formeln für die MO-Methode nach Coulson und Longuet-Higgins⁷ folgendermaßen. Nach (32) der zitierten Arbeit⁷ ist

$$\sum_{s, n. N.} p_{rs}^{MO} = -2 \sum_{j=1}^m \frac{1}{A'(\epsilon_j)} \cdot \sum_{s, n. N.} (-1)^{r+s} A_{rs}(\epsilon_j).$$

Andererseits gibt die Entwicklung der Säkular-determinante nach den Elementen der r -ten Zeile

$$A(\epsilon_j) = 0 = \sum_{s, n. N.} (-1)^{r+s} \beta A_{rs}(\epsilon_j) + (\alpha_r - \epsilon_j) \cdot A_{rr}(\epsilon_j),$$

wenn man die übliche Voraussetzung macht, daß alle Resonanzintegrale β_{rs} zwischen nächsten Nachbarn den gleichen Wert β haben und für alle Nicht-nachbarn verschwinden. Setzt man den so gewonnenen Ausdruck für \sum in die erste Gleichung ein, so wird

$$\begin{aligned} \beta \cdot \sum_{s, n. N.} p_{rs}^{MO} &= \alpha_r \cdot 2 \sum_{j=1}^m \frac{A_{rr}(\epsilon_j)}{A'(\epsilon_j)} - 2 \sum_{j=1}^m \epsilon_j \cdot \frac{A_{rr}(\epsilon_j)}{A'(\epsilon_j)} \\ &= -\alpha_r \cdot q_r + 2 \sum_{j=1}^m \epsilon_j \cdot c_{rj}^2 \end{aligned}$$

nach loc. cit.⁷, Gl. (24)–(31).

Für Kohlenwasserstoffe sind alle $\alpha_r = \alpha$, und man erhält (3). (3) gilt übrigens auch noch für freie Radikale, da hier das unpaarige Elektron in einer MO mit der Energie $\epsilon = \alpha$ sitzt und nichts zur Summe in (3) beiträgt. Gl. (3) gilt zunächst nur für lauter nicht-entartete MO's. Wie Coulson und Longuet-Higgins⁷ gezeigt haben, bleibt jedoch der Ausdruck für p_{rs}^{MO} und damit auch (3) im Falle von entarteten MO's — der z. B. bei Benzol auftritt — gültig, wenn die ver-

⁴ W. Bingel¹.

⁵ W. Moffitt, Trans. Faraday Soc. **45**, 373 [1949].

⁶ L. Pauling, J. Chem. Phys. **1**, 280 [1933].

* Zusatz b. d. Korr.: Von C. A. Coulson, J. Chim. Phys. **45**, 243 [1948] wird für die linke Seite von

(3) eine Integralformel angegeben, die sich durch Residuenbildung in den Ausdruck auf der rechten Seite von (3) umformen läßt.

⁷ C. A. Coulson u. H. C. Longuet-Higgins, Proc. Roy. Soc. A **191**, 39 [1947].

wendeten MO's die korrekten Funktionen nullter Ordnung für jede Störung H' sind, die die Entartung aufhebt. Für Benzol erhält man so für die rechte Seite von (3) den Wert $4/3$ in Übereinstimmung mit

$$\sum_{s, n. N.} p_{1s}^{MO} = p_{12}^{MO} + p_{16}^{MO} = 2 \cdot 2/3.$$

Da im Grundzustand alle Elektronen in bindenden MO's mit $(\epsilon_j - \alpha)/\beta > 0$ sitzen⁷, kann man aus (3) noch folgern, daß

$$\sum_{s, n. N.} p_{rs}^{MO} \geq 0 \quad (3a)$$

ist.

Die *freie Valenz* F_r eines C-Atoms r in einem ungesättigten oder aromatischen Kohlenwasserstoff gibt eine quantitative quantenmechanische Fassung des Thieleschen Begriffes der Partialvalenz⁸. Hiernach steht jedem Atom eine bestimmte maximale Bindungskraft zur Verfügung. Geht das Atom nun mit anderen Atomen eine Verbindung ein, so wird diese Bindungskraft nur zum Teil verbraucht, der übrigbleibende Rest ist eben die Partialvalenz. Nach der neuen quantenmechanischen Begriffsbildung ist die freie Valenz F_r des r -ten C-Atoms ein Maß für die Fähigkeit dieses Atoms, an Reaktionen mit radikalischen Gebilden (homolytische Reaktionen) teilzunehmen. Es erscheint nun vernünftig, als quantitatives Maß der Partialvalenz die Summe der Bindungsordnungen des herausgegriffenen Atoms r zu allen *Nichtnachbaratomen* zu nehmen:

$$F_r = \sum_s p_{rs} \quad (4)$$

(summiert über alle Nichtnachbarn von r).

In diesem Sinne ist die freie Valenz auch von Daudel und Pullman⁹ in der Methode der Valenzstrukturen — allerdings unter Verwendung der $p_{rs}^{P.B.B.}$ — definiert worden als Summe der Gewichte aller Strukturen, in denen vom Atom r eine lange oder „formale“ Bindung ausgeht¹⁰, wie in den drei Dewar Strukturen des Benzols die Bindung zwischen zwei C-Atomen in p -Stellung. Diese Definition hat jedoch den Nachteil, wie die $p_{rs}^{P.B.B.}$ selbst von der Auswahl des Systems der verwendeten linear unabhängigen Strukturen abhängig zu sein. Es wird daher zweckmäßiger sein, in (4) die p_{rs}^{Penney} bzw. die mit ihnen identischen p_{rs}

nach (I, 15) zu verwenden. Nach (3) kann man dann auch schreiben

$$F_r = \sum'_s p_{rs} = 1 - \sum'_s p'_{rs}, \quad (5)$$

wobei in Σ' über alle Nachbarn, in Σ'' über alle Nichtnachbarn von r zu summieren ist. (5) gestattet die Berechnung von F_r allein aus den Bindungsordnungen zu dem nächsten Nachbarn hin.

(4) und (5) gelten zunächst nur für Moleküle mit *gerader* Elektronenzahl. Für *Radikale* tragen nicht nur die Strukturen mit langen Bindungen, sondern auch diejenigen bei, bei denen das betrachtete Atom r mit der „Phantom-Bahn“ durch einen Valenzstrich verbunden ist, d. h. bei denen das unpaarige Elektron bei dem Atom r sitzt. Man definiert demgemäß die freie Valenz in diesem Fall als die Summe der Gewichte aller Strukturen, bei denen vom Atom r entweder eine lange Bindung oder eine Bindung zur „Phantom-Bahn“ x ausgeht, und zwar zunächst wieder mit den $p_{rs}^{P.B.B.11}$. Aus den oben erwähnten Gründen ist es auch hier besser, die p_{rs} (I, 15) zu verwenden. Wir definieren also

$$F_r = \sum'_s p_{rs} + p_{rx} = 1 - \sum'_s p'_{rs}. \quad (6)$$

Dabei folgt die zweite Form von (6) aus Gl. (2a). Ausgedrückt durch die p_{rs} zu den nächsten Nachbarn hin ergibt sich also in den *beiden* Fällen gerader und ungerader π -Elektronenzahl die *gleiche* Formel

$$F_r = 1 - \sum'_s p'_{rs}. \quad (7)$$

Moffitt hat mit den p_{rs}^{Penney} eine Größe r_r eingeführt⁵, die er „residual affinity“ nennt und die für den Fall *gerader* Elektronenzahl mit (5) identisch ist. Für *Radikale* ist sein $r_r = p_{rx}$, enthält also nur den ersten Teil von (6). Abgesehen davon, daß es inkonsequent ist, den zweiten Teil in (6) unberücksichtigt zu lassen, möchten wir auf die schon oben erwähnte Tatsache verweisen, daß unser F_r für die beiden Fälle gerader und ungerader Elektronenzahl durch die gleiche Formel (7) gegeben wird, was für das Moffittsche r_r natürlich nicht mehr der Fall ist.

In der MO-Theorie wird die freie Valenz nach Coulson¹² definiert durch

⁸ E. Hückel, Theoretische Grundlagen der organischen Chemie, 2. Aufl. 1934 Bd. 2, S. 399 ff.

⁹ R. Daudel u. A. Pullman, C. R. Acad. Sci., Paris **220**, 888 [1945].

¹⁰ Von diesen Autoren als „indice du valence libre“ bezeichnet.

¹¹ C. A. Coulson, R. Daudel u. A. Pullman, Disc. Faraday Soc. No. 2 [1947].

¹² C. A. Coulson, Trans. Faraday Soc. **42**, 265 [1946].

